

Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложных оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

Макарова А.Э.¹

Научный руководитель: Волкова Н.Е.², к.х.н., ассистент кафедры физической и неорганической химии

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет

¹annymakarova23@gmail.com; ²Nadezhda.Volkova@urfu.ru

Сложные перовскитоподобные оксиды, в частности ферриты и кобальтиты редкоземельных и щелочноземельных металлов, занимают важное место в ряду перспективных материалов для создания катодов твердооксидных топливных элементов, сенсоров, кислородных мембран и катализаторов. Однако, структура ортоферритов бария $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ в диапазоне составов $2.50 \leq (3-\delta) \leq 2.95$ зависит от метода и условий синтеза [1]. Введение допанта в А- и В-подрешетки феррита бария $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ способствует уменьшению структурных искажений и стабилизации структуры идеального кубического перовскита [2]. Поэтому целью данной работы явилось установление областей гомогенности, изучение кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии сложных оксидов общего состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе с промежуточными перетираниями и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарной ячейки осуществляли с использованием программы «CeIRef 4.0», уточнение - методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА), как функцию температуры на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом йодометрического титрования.

По данным РФА установлено, что образцы $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе существуют в интервалах составов ($0.1 \leq x \leq 0.3$ и $0 \leq y \leq 0.5$); ($x=0.4$ и $0 \leq y \leq 0.3$); ($x=0.5$ и $0 \leq y \leq 0.25$). Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки (*пр.гр. Pm3m*). Из рентгенографических данных для твердых растворов на основе $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что замещение празеодима и кобальта в сложных оксидах на барий и железо соответственно приводит к увеличению параметра элементарной ячейки, что связано с размерными эффектами.

Показано, что индекс кислородной нестехиометрии (δ) увеличивается с ростом температуры и уменьшением содержания празеодима и железа в образцах. По результатам ТГА установлено, что обмен кислородом между образцом и газовой фазой начинается при температурах выше $300-400^\circ\text{C}$.

Литература

1. Suga Y., Hibino M., Kudo T., Mizuno N. Electrochemical Oxidation of $\text{BaFeO}_{2.5}$ to BaFeO_3 // *Electrochimica Acta* – 2014. - V. 137, P. 359–362.
2. Wang J., Saccoccio M., Chen D., Gao Y., Chen C., Ciucci F. The effect of A-site and B-site substitution on $\text{BaFeO}_{3-\delta}$: An investigation as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2015. - V. 297. - P. 511–518.